

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-223018
(43)Date of publication of application : 08.08.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/09
G03G 9/097

(21)Application number : 2002-021574 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 30.01.2002 (72)Inventor : NAKAMURA MASANOBU
OGURA KATSUYUKI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a red color toner, more particularly a magenta color toner which have an excellent coloring ability and hue, exhibit stable electrostatic charge characteristics even if environment such as temperature and humidity, fluctuate, having excellent color reproducibility as a result thereof and exhibit good and stable printing quality without the fluctuation in electrostatic charge quantity.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing color toner containing the binder resin and the coloring agents is characterized in that a binder resin is a vinyl-modified polyester resin and the coloring agents are organic pigments of one or more kinds selected from among 'C.I.Pigment Reds 150, 31, 147, 176, 187, 188 and 269'.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

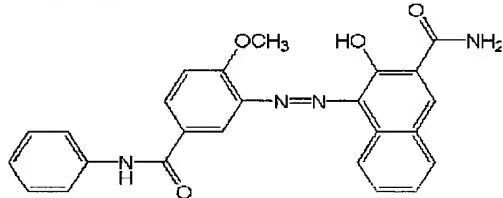
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

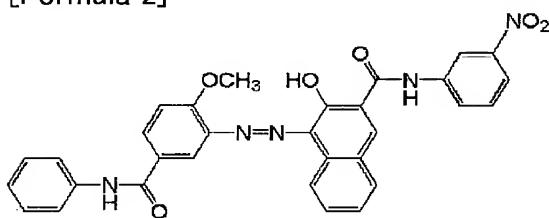
[Claim 1] In color toner for electrostatic charge image development containing binder resin and colorant, said binder resin is vinyl conversion polyester resin, and said colorant is the formula 1, the formula 2, the formula 3, the formula 4, the formula 5, the formula 6, and the formula 7,

[Formula 1]



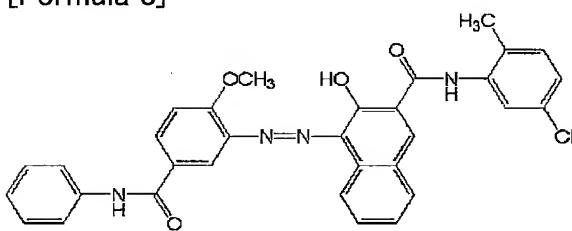
(Formula 1)

[Formula 2]



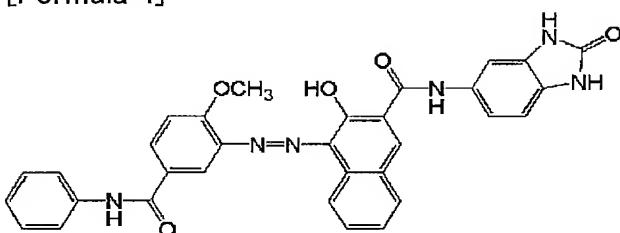
(Formula 2)

[Formula 3]



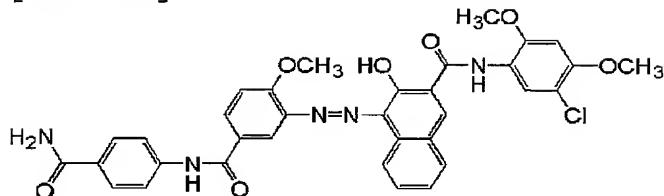
(Formula 3)

[Formula 4]



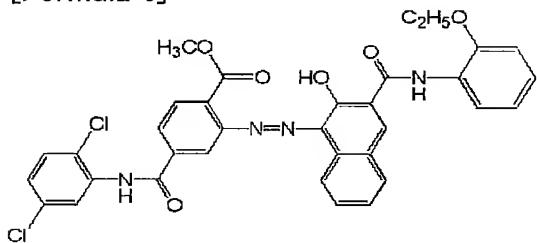
(Formula 4)

[Formula 5]



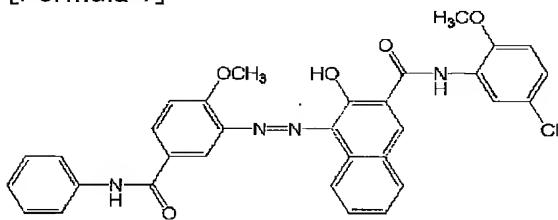
(Formula 5)

[Formula 6]



(Formula 6)

[Formula 7]



(Formula 7)

Color toner for electrostatic charge image development being one sort or the organic color beyond it chosen from **.

[Claim 2] Said vinyl conversion polyester resin, The color toner for electrostatic charge image development according to claim 1 which is resin obtained by carrying out the graft copolymerization of the vinyl monomer to polyester resin obtained by carrying out condensation polymerization of polyvalent carboxylic acid and polyhydric alcohol which use aliphatic series unsaturated dibasic acid as an essential ingredient.

[Claim 3] The color toner for electrostatic charge image development according to claim 2 in which said vinyl monomer contains a nitrogen atom content vinyl monomer.

[Claim 4] The color toner for electrostatic charge image development containing a right charge controlling agent according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the color toner for electrostatic charge image development for developing the electrostatic charge image in electro photography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a toner composition for obtaining a visible image by a xerography, many things which many made distribute black colorant like carbon black in binder resin are used. However, these days, the color toner which distributed cyanogen paints, a magenta pigment, a yellow pigment, or other chromatic color paints in the binder is also used, and the copying machine of full color or a mono color and printer using these color toner are developed.

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the color toner for electrostatic charge image development for developing the electrostatic charge image in electro photography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] As a toner composition for obtaining a visible image by a xerography, many things which many made distribute black colorant like carbon black in binder resin are used. However, these days, the color toner which distributed cyanogen paints, a magenta pigment, a yellow pigment, or other chromatic color paints in the binder is also used, and the copying machine of full color or a mono color and printer using these color toner are developed.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] The color toner for electrostatic charge image development of this invention shows the stable electrifying characteristic, even if it has the outstanding tinting strength and hue and changes environment, such as temperature and humidity. So, it excels in color reproduction nature, electrification quantity is not changed, but good and stable printing image quality is shown.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The stable electrifying characteristic is shown, as the result, it excels in color reproduction nature, and electrification quantity is not changed further, but the purpose of this invention is to provide the red color toner in which good and stable printing image quality is shown, especially magenta toner, even if it has the outstanding tinting strength and hue and changes environment, such as temperature and humidity.

[Translation done.]

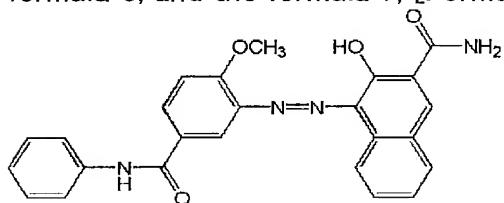
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

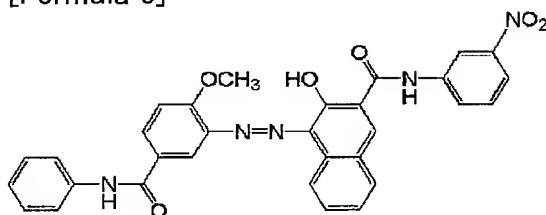
MEANS

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that above-mentioned SUBJECT should be solved. That is, as for this invention, in color toner for electrostatic charge image development containing binder resin and colorant, said binder resin is vinyl conversion polyester resin, and said colorant is the formula 1, the formula 2, the formula 3, the formula 4, the formula 5, the formula 6, and the formula 7, [Formula 8]



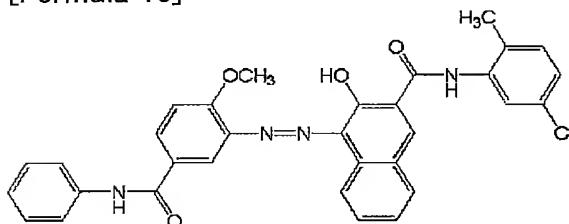
(Formula 1)

[Formula 9]



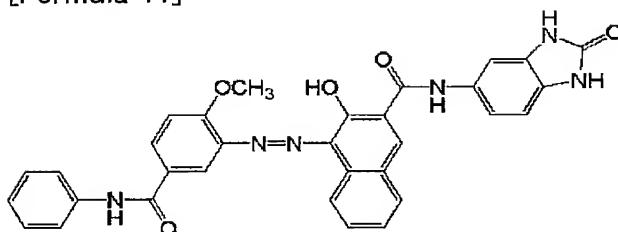
(Formula 2)

[Formula 10]



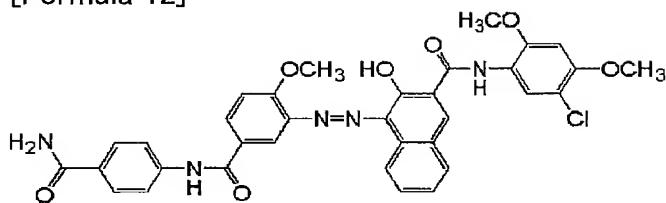
(Formula 3)

[Formula 11]



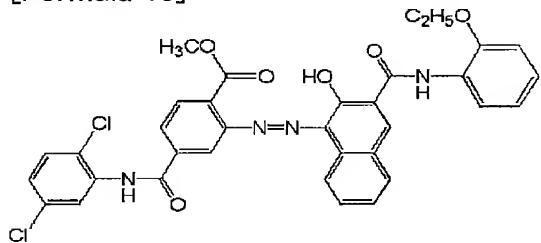
(Formula 4)

[Formula 12]



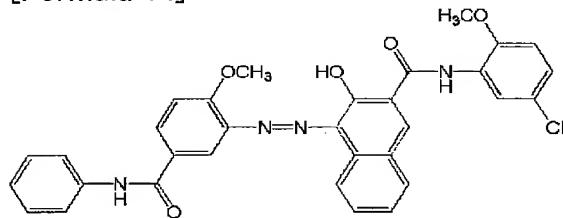
(Formula 5)

[Formula 13]



(Formula 6)

[Formula 14]



(Formula 7)

The color toner for electrostatic charge image development being one sort or the organic color beyond it chosen from ** is provided.

[0010] It is this invention persons' changing to C.I.PIGMENT RED 122 or C.I.PIGMENT RED 57:1 mainly used with conventional color toner, and using the paints of the formula 1 – the formula 7. It found out that the toner which shows the electrifying characteristic stable even if it changed environment, such as temperature and humidity, could be obtained. Said effect found out appearing more strongly by using vinyl modified polyester resin combining the paints of the formula 1 – the formula 7 as binder resin. Since polyester resin has many polar groups of hydrophilic nature, it tends to be influenced by humidity. On the other hand, although influence of humidity can be made hard to be influenced by choosing the kind of monomer suitably, since it is weak compared with polyester resin, vinyl system resin tends to be ground by the share received within a developer, and the printing durability at the time of multi-number-of-copies printing is inferior in it. By this invention, since the graft resin which consists of polyester resin and vinyl system resin is used as binding resin of a toner, it is hard to be influenced by humidity, and excels in the endurance at the time of printing. Since both have joined together chemically, the problem of the compatibility in the system which mixed different resin physically does not arise. As a result, since a charge controlling agent and a wax can distribute uniformly in binder resin, the picture characteristic excellent in fitness and stability is shown.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The binder resin used for the color toner for electrostatic charge image development of this invention is the vinyl modified polyester resin to which polyester resin was made to carry out the graft of the vinyl monomer. As resin used by this invention, especially if it is resin of such a structure, it will not be limited. For example, the vinyl monomer which has a glycidyl group is made to add to the carboxyl group which usual polyester resin has in a molecule, The vinyl modified polyester resin

to which copolymerization of other vinyl monomers was carried out by making that into a graft point. Or the divalent isocyanate compound of equimolar is made to react to the hydroxyl group in polyester resin mostly. The vinyl monomer which has a hydroxyl group is made to add to an unreacted isocyanate group, and there are vinyl modified polyester resin etc. to which copolymerization of other vinyl monomers was carried out by making that into a graft point. Especially, the vinyl modified polyester resin preferably used by this invention is resin obtained by carrying out the graft copolymerization of the vinyl monomer to the polyester resin obtained by carrying out condensation polymerization of polyvalent carboxylic acid and polyhydric alcohol which use aliphatic series unsaturated dibasic acid as an essential ingredient.

[0012] Polyvalent carboxylic acid other than the aliphatic series unsaturated dibasic acid used when manufacturing the resin to which copolymerization of the vinyl monomer is carried out by making the above-mentioned aliphatic series unsaturated dibasic acid into a graft point, and aliphatic series unsaturated dibasic acid, and the example of the concrete compound of polyhydric alcohol are given to below.

[0013] As aliphatic series unsaturated dibasic acid, maleic acid, a maleic anhydride, boletic acid, itaconic acid, citraconic acid, these derivatives, or such esterification material are mentioned, for example. As other polyvalent carboxylic acid which can be used with aliphatic series unsaturated dibasic acid, For example, phthalic anhydride, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, An ORUSOFU tar acid, a hexahydro phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, Cyclohexanedicarboxylic acid, methylcyclohexane dicarboxylic acid, Dibasic acid, such as alkyl of succinic acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebatic acid, and the carbon numbers 4-18 or alkenyl succinic acid, or such derivatives or such esterification material are mentioned. For example, polyvalent carboxylic acid of three or more organic functions, such as trimellitic acid, trimellitic anhydride, pyromellitic acid, and pyromellitic dianhydride, the derivative of those, or its esterification material can be used.

[0014] As polyhydric alcohol, for example 1, 4-cyclohexane dimethanol, Ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, Butanediol, pentanediol, hexanediol, a polyethylene glycol, A polypropylene glycol, ethylene oxide propylene oxide random copolymer diol, Ethylene oxide propylene oxide block copolymer diol, Diol, such as ethylene oxide tetrahydro franc copolymer diol and poly KAPUROKAKU ton diol, Sorbitol, 1,2,3,6-hexanetetraol, 1, 4-sorbitan, Pentaerythritol, 1,2,4-butanetriol, 1 and 2, 5-pantanetriol, Polyhydric alcohol of three or more organic functions, such as glycerin, isobutane triol, 2-methyl-1,2,4-butanetriol, trimethylolethane, trimethylolpropane, and 1,3,5-TORIMECHI roll benzene, is mentioned.

[0015] The compound which has two or more glycidyl groups can also be used into one molecule as alcohol more than divalent [reacted to the above-mentioned carboxylic acid compound]. Specifically, there are neopentyl glycol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, trimethylolethane triglycidyl ether, pentaerythritol tetraglycidyl ether, etc., for example.

[0016] Aromaticdiol can also be used. As aromaticdiol, for example A bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, Cresol novolak type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Polyoxyethylene (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, Polyoxyethylene (2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, Polyoxypropylene (2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, Polyoxypropylene (2.2)-polyoxyethylene (2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, Polyoxypropylene (6)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, Polyoxypropylene (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, Polyoxypropylene (2.4)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, polyoxypropylene (3.3)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, these derivatives, etc. are mentioned.

[0017] When manufacturing the polyester resin which uses aliphatic series unsaturated dibasic acid as an essential ingredient, it is preferred to make it aliphatic series unsaturated dibasic acid contain 0.2 to 2.0% of the weight in polyester resin. The range of 5,000-12,000 is suitable for the weight average molecular weight of polyester resin. The molecular weight of the resin becomes weak too much by less than 5,000, and the endurance as a toner worsens. If it becomes not much large too much exceeding 12,000, it will become easy to gel at the time of graft

polymerization, and a suitable graft polymer will not be obtained. Among the ingredient which constitutes polyester resin, aliphatic series unsaturated dibasic acid is an important ingredient in the meaning which introduces the partial structure of cross linkage into a graft polymer while serving as the graft active spot. this aliphatic series unsaturated dibasic acid performs graft polymerization at less than 0.2 % of the weight -- ***** -- it exceeds 2 % of the weight -- it becomes easy to gel. Especially as aliphatic series unsaturated dibasic acid, a maleic anhydride is the optimal.

[0018]Polyester resin can be manufactured by carrying out condensation polymerization of carboxylic acid components and the diol component at the temperature of 180-250 ** in an inert gas atmosphere. Under the present circumstances, since a reaction is made to promote, the esterification catalyst by which normal use is carried out, for example, a zinc oxide, tin, dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate, etc. can be used. It can also manufacture under decompression for the same purpose.

[0019]thus, the obtained polyester resin -- receiving 50 to 90 weight section preferably 30 to 90 weight section -- a vinyl monomer -- a graft polymer is obtained 70 to 10 weight section by carrying out the graft polymerization of the 50 to 10 weight section preferably. The toner with which polyester resin presents good fixability and leveling (surface smoothness) in less than 30 weight sections is not obtained. When polyester resin exceeds 90 weight sections, the negative triboelectric charging of polyester is strong, and when using the toner which uses vinyl modified polyester resin and colorant as the main ingredients as a positive triboelectric charging toner, even if it uses a metaphor positive charge controlling agent, in order to obtain suitable electrification quantity by being stabilized, trouble arises.

[0020]As a vinyl monomer which can be used by this invention, the following things are mentioned, for example. Styrene and its derivative; for example, styrene, methylstyrene, dimethylstyrene, Trimethyl styrene, ethylstyrene, diethylstyrene, triethylstyrene, Propylstyrene, butylstyrene, hexylstyrene, heptylstyrene, There are alkyl styrene like octylstyrene, fluorostyrene, chlorostyrene, bromostyrene, dibromostyrene, halogenation styrene like iodostyrene and also nitrostyrene, acetylstyrene, methoxy styrene, etc.

[0021](Meta) Acrylic-ester-monomer; for example, methyl (meta) acrylate. Isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, Tertiary-butyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, The alkyl (meta) acrylate like stearyl (meta) acrylate, The alicycle fellows (meta) acrylate like cyclohexyl (meta) acrylate, The aromatic (meta) acrylate like benzyl (meta) acrylate, The hydroxyl group content (meta) acrylate like hydroxyethyl (meta) acrylate, (Meta) The phosphate group content (meta) acrylate like acryloxy ethyl phosphate, 2-chloroethyl (meta) acrylate, 2-hydroxy 3-chloropropyl (meta) acrylate, 2, the halogen atom content (meta) acrylate like 3-dibromopropyl (meta) acrylate, The epoxy group content (meta) acrylate like glycidyl (meta) acrylate, the ether group content (meta) acrylate like 2-methoxy ethyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, A basic nitrogen atom or amide group content (meta) acrylate like diethylaminoethyl (meta) acrylate, etc. is mentioned.

[0022]Addition condensation nature unsaturation aliphatic-monocarboxylic-acid; (meta), for example, acrylic acid, alpha-ethylacrylic acid, crotonic acid, alpha-methylcrotonic acid, alpha-ethyl crotonic acid, isocrotonic acid, tiglic acid, UNGERIKA acid, etc. are mentioned.

[0023]As other copolymerizable unsaturated compounds, the sulfonic group content vinyl monomer like sulfoethyl acrylamide, (Meta) The nitrile group content vinyl monomer like acrylonitrile, vinyl methyl ketone, The ketone group content vinyl monomer like vinyl isopropenyl ketone, N-vinylimidazole, The basic nitrogen atom like 1-vinylpyrrole, 2-vinylquinoline, 4-vinylpyridine, an N-vinyl 2-pyrrolidone, and N-vinyl piperidone or an amide group content vinyl monomer can use the conjugated diene like isoprene and butadiene.

[0024]It may be used with the above-mentioned vinyl monomer into one molecule if needed by making into a cross linking agent the monomer which has two or more vinyl groups. As a cross linking agent, for example Divinylbenzene, ethylene glycol di(metha)acrylate, Poly ethylene glycol di(metha)acrylate, 1,6-hexane GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl glycol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, etc. are mentioned. Especially, dimethacrylate, diacrylate, etc. of divinylbenzene and methyleneglycol with 2-6 carbon atoms can use it

conveniently.

[0025]When using the toner of this invention as a positive triboelectric charging toner, it is preferred to choose and use the monomer containing nitrogen also in the above-mentioned vinyl monomer. As such a monomer, methacrylic acid dimethylamino ethyl ester, methacrylic acid diethylamino ethyl ester, acrylic acid dimethylamino ethyl ester, dimethylaminopropyl methacrylamide, an N-vinyl 2-pyrrolidone, etc. can be mentioned, for example. The vinyl monomer which contains an amino group also especially in these is preferred. The amount of this nitrogen atom content vinyl monomer used is 1 to 20 % of the weight preferably one to 30% of the weight among a vinyl monomer. Although the whole vinyl modified polyester resin serves as minus electrification at less than 1 % of the weight in a vinyl monomer and the quantity of a nitrogen atom content vinyl monomer makes a toner positive triboelectric charging, trouble arises. If this quantity exceeds 30 % of the weight, positive triboelectric charging will be too strong and control of electrification will become difficult. As for a nitrogen atom content vinyl monomer, it is preferred that the content ratio is 0.1 to 2.0 % of the weight to the whole vinyl modified polyester resin.

[0026]The graft polymerization reaction of polyester resin and the vinyl monomer which have the aforementioned unsaturated double bond is performed by solution polymerization or suspension polymerization. A vinyl monomer and a polymerization initiator are added to what dissolved polyester resin in solvents, such as xylene and toluene, in the case of the solution polymerization method, and it polymerizes at the temperature of 60–150 ** among an inert gas atmosphere. In the case of suspension polymerization, polyester resin and a polymerization initiator are dissolved at the vinyl monomer, and you carry out suspension distribution into the water having contained suspension stabilizer, and make it polymerize similarly. Azo initiators, such as azobisisobutyronitrile and azobis dimethylvaleronitrile, are suitable as a polymerization initiator.

[0027]8,000–20,000 are suitable for the weight average molecular weight of vinyl modified polyester resin, and it can also use chain transfer agents, such as dodecyl mercaptan and a thiophenol, if needed. The weight average molecular weight of this polymer will become too weak as binder resin by less than 8,000, and if the endurance as a toner is bad and exceeds 20,000, the toner composition which brings about the good fixability and leveling which are made into the purpose of this invention will not be obtained.

[0028]As for the glass transition temperature by the differential-thermal-analysis method of vinyl modified polyester resin, 50–75 ** is good, and 55–70 ** is more preferably suitable for it. If it becomes easy to block a toner and is too high when this glass transition temperature is too low, fixability will worsen. The above-mentioned glass transition temperature expresses the endothermic peak temperature of differential thermal analysis.

[0029]as softening temperature of vinyl modified polyester resin, the thing of the range of 90 ** – 180 ** is preferred also in not less than 90 ** -- it is the range of 95 ** – 160 ** more preferably. When softening temperature is less than 90 **, a toner tends to produce isoagglutination and it is easy to become a trouble in the time of preservation, or the case of printing, and in exceeding 180 **, fixability worsens in many cases. when the transparency at the time of making it especially established on the color reproduction nature at the time of a color pile or an OHP sheet is required as full color toner, as softening temperature, the thing of the range of 90 ** – 130 ** is preferred -- it is the range of 95 ** – 120 ** more preferably. As acid value of resin, it is preferred that they are 20 or less mgKOH/g at the point that the moisture resistance of a toner becomes good.

[0030]T1/2 temperature measured using Shimadzu flow tester CFT-500 which is a constant stress extrusion type small tube type rheometer defines the softening temperature of resin in this invention. The measuring condition in the flow tester was performed on with piston cross-section area ² of 1 cm, cylinder pressure 0.98MPa, die 1 mm in length, the diameter of a die hole of 1 mm, measurement start temperature 50degreeC, heating-rate C/min of 6 degrees, and a sample weight of 1.5 g conditions.

[0031]Although it is used in this invention out of the organic color expressed with said formula 1, the formula 2, the formula 3, the formula 4, the formula 5, the formula 6, and the formula 7,

choosing one sort or more than it, The magenta pigment usually used with the conventional toner by using these paints, For example, the color toner which has good tinting strength, story tonality, definition, and transfer property as compared with the C.I.Pigment Red 122 grade which are C.I.Pigment Red 57:1 and a quinacridone pigment can be obtained. When continuous printing is carried out, a stable electrification behavior can be shown, and the high-definition picture excellent in color reproduction nature and transparency can be printed.

[0032]The Color Index number of the above-mentioned organic color is as follows.

The organic color of the formula 1; C.I.Pigment. The organic color of the Red 150 formula 2; C.I.Pigment. The organic color of the Red 31 formula 3; C.I.Pigment. The organic color of the Red 147 formula 4; C.I.Pigment. organic color [of the Red 176 formula 5]; -- organic color [of the C.I.Pigment Red 187 formula 6]; -- organic color [of the C.I.Pigment Red 188 formula 7]; -- in C.I.Pigment Red 269 this invention, It is preferred to use the organic color expressed with the formula 1 and/or the formula 7 also in the above. It is more preferred to use the organic color expressed with the formula 1.

[0033]The amount of the organic color used expressed with the formula 1 in this invention, the formula 2, the formula 3, the formula 4, the formula 5, the formula 6, and the formula 7 has the preferred range of one to 50 weight section per binder resin 100 weight section, its range of two to 30 weight section is more preferred, and especially its range of two to 20 weight section is preferred.

[0034]In addition to the above-mentioned organic color, in the range which does not lose the effect of this invention, since hue is adjusted, others and colorant can be added and used in this invention. As such colorant, although a well-known thing is raised, For example, as colorant of a blue system the C.I.Pigment Blue 60 grade of C.I.Pigment Blue 15-3 of a phthalocyanine system and an indanthrone system, As reddish colorant C.I.Pigment of a ** quinacridone series. Red 122 and azo C.I.Pigment. Red 22, C.I.Pigment Red 23, C.I.Pigment Red31, C.I.Pigment Red48:1, C.I.Pigment Red 48:3, and C.I.Pigment Red 57:1 grade as colorant of a yellow system. C.I.Pigment Yellow12 of ** azo, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.PigmentYellow 14, C.I.Pigment Yellow 17, and C.I.Pigment. There are Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 155, C.I.Pigment Yellow151 of a benz imidazolone system, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 180, etc.

[0035]The above quoted paints can be used together with the organic color of the formula 1 – the formula 7 in the range which does not spoil the purpose of this invention. For example, by combining with yellow system paints, it can also be made the toner of a LGT color system and can also be considered as the toner of a blue-purple color system by combining with cyan color system paints. The magenta toner which has a clear magenta color with tinting strength can be obtained by using together with the red pigment of the blueness of C.I.Pigment Red 122 and C.I.Pigment Red 23 grade especially.

[0036]When using together the paints of the formula 1 – the formula 7, and other paints, as for the amount of the paints used of the formula 1 – the formula 7, 40 % of the weight or more is preferred to the content of the whole paints, and it is 50 % of the weight or more more preferably.

[0037]Although publicly known various waxes, for example, polypropylene wax, polyethylene wax, a polyamide system wax, the Fischer Tropsch wax, etc. can be suitably used for the toner of this invention as a release agent until now, It is preferred to use the wax which contains a higher fatty acid ester compound and/or an aliphatic alcohol compound especially as a release agent.

[0038]Also in the wax containing a higher fatty acid ester compound and/or an aliphatic alcohol compound, natural wax, such as carnauba wax, a montan ester wax, a rice wax, and a scale insect wax, and/or especially a synthetic ester system wax are preferred. Especially as a synthetic ester system wax, tetrabehenic acid ester of pentaerythritol is preferred.

[0039]These waxes show good dispersibility to especially polyester resin, and their improvement of fixability and offset-proof nature is remarkable. these waxes -- many -- also in several sheets and prolonged printing, For example, without adhering to the charge members forced on the developing sleeve, when it uses as a toner for one ingredient of nonmagnetic development, electrification stable in the toner is given, there is neither an image defect nor a greasing, and printing of a high-definition and high definition picture is attained. When it uses with one sort or

the organic color beyond it chosen from said formula 1 used by this invention – the formula 7 and is considered as color toner, the color toner which was excellent in transparency as compared with the wax of a hydrocarbon system like polypropylene wax is obtained. The color toner which has such the characteristic is transparent, and fits printing to the OHP sheet in which a skillful projection picture is called for, and the use which prints two or more colors in piles, and prints the neutral colors of good color reproduction nature.

[0040]It is preferred to use the de-free fatty acid carnauba wax which removed free fatty acid by refining as carnauba wax. As acid value of de-free fatty acid carnauba wax, three or less are preferred and it is two or less acid value more preferably. From conventional carnauba wax, de-free fatty acid carnauba wax serves as micro crystallite, and its dispersibility in the inside of polyester resin improves. A montan ester wax is refined from a mineral, and serves as micro crystallite like carnauba wax by refining, and its dispersibility in the inside of polyester resin improves. It is preferred that it is 30 or less as acid value especially in a montan ester wax. A rice wax refines a rice bran low and, as for acid value, it is preferred that it is 13 or less. the wax in which the larva of a scale insect (alias IBOTAROUMUSHI) secretes a scale insect wax — it can obtain by melting the ** ingredient in boiling water, for example, and carrying out after-separation cooling solidification of the upper layer, or repeating it. The scale insect wax refined by such a means is white in a solid state, shows the very sharp melting point, and is suitable as a wax for toners in this invention. Acid value becomes ten or less by refining, and five or less are preferred as an object for toners.

[0041]The above-mentioned wax may be used independently, or it may combine, it may be used, and good fixing offset performance is obtained by carrying out 1-30 weight-section content preferably 0.3 to 40 weight section to binder resin. It is one to 20 weight section more preferably. If less than 0.3 weight sections, offset-proof nature will be spoiled, and if more than 40 weight sections, the mobility of a toner will worsen. By adhering to a carrier surface in a two-ingredient development system, it is generated by the SUPENTO career, and it will have an adverse effect on the electrifying characteristic of a toner, or will adhere to the layer thickness regulating member welded by pressure to the developing roll in one ingredient of nonmagnetic development system.

[0042]In this invention, a charge controlling agent can be used if needed. As a right charge controlling agent, for example, a nigrosine series color, triphenylmethane dye, Resin containing quarternary ammonium salt, the 4th class ammonium, and/or an amino group, etc., As a negative electrification controlling agent, a trimethyl ethane system color, the metallic complex of salicylic acid, The metallic complex of benzilic acid, a copper phthalocyanine, perylene, Quinacridone, There are resin containing heavy metal content acid dye, such as azo pigment, metallic complex azo dye, and an azochromium complex, a calyx allene type phenol system condensate, an annular polysaccharide, a carboxyl group, and/or a sulfonyl group, etc.

[0043]It is desirable to use a colorless charge controlling agent in this invention especially, As a negative charge controlling agent, as a metal complex compound of salicylic acid, "BONTORON E-84" by an Orient chemicals company, "TN105" by the Hodogaya chemicals company and "N4PVP-2481" by Clariant, LTD. etc. As a colorless right charge controlling agent, TP-302 of quarternary-ammonium-salt structure, TP-415, TP-610; (product made from the Hodogaya chemicals), BONTORON P-51; (product made from Orient chemicals), the copy charge PSY (Clariant Japan), etc. are used suitably. "FCA-201-PS" (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) etc. is mentioned as a positive triboelectric charging resin mold charge controlling agent containing the 4th class ammonium and/or an amino group.

[0044]The above-mentioned charge controlling agent may be used independently, or it may combine, it may be used, and good electrification performances are obtained by carrying out 0.5-5 weight-section content preferably 0.3 to 15 weight section to binder resin.

[0045]Although it can therefore obtain for the arbitrary means of publicly known common use, after carrying out melt kneading of a wax and the various additive agents, for example to resin and colorant if needed above the melting point (softening temperature) of resin, the manufacturing method for obtaining the toner of this invention can be ground, and can be obtained by classifying. in order to make the effect of this invention reveal further, it is good to

distribute some binder resin which uses one sort or the organic color beyond it chosen from said formula 2 – the formula 8 at high concentration, and to carry out diluent powder to the binder resin which uses this dispersed matter after that.

[0046]Thus, as a process which makes binder resin distribute colorant beforehand at high concentration, a publicly known method, i.e., the masterbatch method, a flushing process, etc., can be used conventionally. The masterbatch method is a method of obtaining a good dispersed matter, by kneading colorant with resin at high concentration using a kneader or a roll mill, applying a high share. A flushing process is a method of obtaining the dispersed matter of high pigment concentration, carrying out heat kneading of the hydrous paste and binder resin of paints with a pressurized kneader, replacing water and binder resin, and removing moisture.

[0047]As for the rate of binder resin in this dispersed matter of high pigment concentration, and colorant, it is preferred that the amount of coloring matters is in ten weight sections – 100 weight sections to binder resin 100 weight section.

[0048]It mixes by the kneading means of 2 rolls, 3 rolls, a pressurized kneader, or a biaxial extruder by using concrete for example, above-mentioned resin and colorant as an essential ingredient. Under the present circumstances, although colorant should just distribute uniformly in resin and the conditions in particular of that melt kneading are not limited, they are usually 10 minutes – 2 hours at 80–180 **.

[0049]Coarse grinding aiming at mitigation of the load in a pulverizing process and improvement in the efficiency of comminution is performed if needed. Although in particular the device and conditions that are used for coarse grinding are not limited, it is common to carry out coarse grinding to the particle diameter below a 3-mm mesh pass with ROTOPU REXX, a PARUPE riser, etc.

[0050]Subsequently, it pulverizes with air type grinders, such as mechanical grinders, such as a turbo mill and KURIPU TRON, a whorl type jet mill counter jet mill, and a collision plate type jet mill, and the method of classifying with a pneumatic elutriation machine etc. is mentioned. What is necessary is to choose and just to set up pulverizing and the device of a classification, and conditions become desired particle diameter, particle size distribution, and particle shape.

[0051]In this invention, various additive agents (it is called an external additive) can be used for the surface treatment of toners, such as fluid improvement in a toner, and electrifying characteristic improvement. As an external additive which can be used by this invention, For example, a silicon dioxide, titanium oxide, oxidation aluminum, cerium oxide, a zinc oxide, Non-subtlety granular materials, such as tin oxide and zirconium oxide, and them Silicone oil, What carried out the surface treatment by hydrophobing processing agents, such as a silane coupling agent, polystyrene, Resin pulverized coal, such as an acrylic, a styrene acrylic, polyester, polyolefine, cellulose, polyurethane, benzoguanamine, melamine, nylon, silicone, phenol, and vinylidene fluoride, etc. are used.

[0052]The silicon dioxide (silica) which carried out hydrophobing processing of the surface by various kinds of polyorganosiloxanes and hexamethylenedisilazane, a silane coupling agent, etc. also in these can use conveniently especially. There are some which are marketed with the following trade names as such a thing, for example.

[0053]AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H
[Japanese Aerosil, Inc.]

WACKER HDK H2000, H1018, H2050EP, HDKH3050EP, HVK2150 [Wacker Chemicals yeast AJIA, Inc.]

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F, [Japanese Silica Industry]

CABOSIL TG820F, TS-530, TS-720 [Cabot Specialty Chemicals ink]

[0054]The particle diameter of an external additive is 1/10 or less desirable especially suitably [that it is 1/3 or less / of the diameter of a toner]. These external additives may use together two or more sorts of different mean particle diameter.

[0055]By using together the thing of particle diameter size, and the thing of particle diameter smallness in the toner for one ingredient of nonmagnetic development especially, toner flow kinesis and development durability are raised, the long-term stability of the adherence to the

braid of a developing machine and prevention of fogging, and electrification at the time of running, etc. are acquired, and it is desirable.

[0056]The using rate of an external additive is 0.1 to 3 % of the weight preferably 0.05 to 5% of the weight to matrix toner 100 weight section.

[0057]Said silica can be performed to particle toner as a method of carrying out externally adding, for example using the Henschel mixer etc. which are the usual mixers for granular materials, and what is called surface treatment machines, such as a hybridizer. It may be made for silica to make this externally adding process adhere on the surface of particle toner, and a part of silica may be made to be embedded at particle toner.

[0058]The color toner for electrostatic charge image development of this invention can be used as an object for the development of the electrostatic latent image by a xerography as a two component developer mixed with the one-ingredient developer, one ingredient of nonmagnetic developer, or the career. There is no restriction in particular in the kind of career, and the career which carried out the resin coat to the iron powder of publicly known common use, a ferrite, magnetite, etc. and them is used.

[0059]Although the core agent of a career can use the iron powder used for the usual two-ingredient development system, magnetite, a ferrite, etc., since true specific gravity is low, high resistance, and is excellent in environmental stability and it is easy to make it into a globular form especially, a ferrite with good mobility or magnetite is used suitably. Especially the shape of a core agent cannot interfere a globular form, an infinite form, etc., and can use them. Although mean particle diameter is generally 10-500 micrometers, in order to print high resolution images, 30-80 micrometers is preferred.

[0060]As coating resin which covers these core agents, For example, polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyacrylonitrile, Polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, Polyvinyl chloride, a polyvinyl carbazole, polyvinyl ether, polyvinyl ketone, VCM/PVC/vinyl acetate copolymer, styrene/acrylic copolymer, the straight silicone resin that consists of an ORGANO siloxane bond, or its denaturation article, A fluoro-resin, an acrylic resin (meta), polyester, polyurethane, polycarbonate, phenol resin, amino resin, melamine resin, benzoguanamine resin, a urea resin, amide resin, an epoxy resin, acrylic polyol resin, etc. can be used. Also in these, especially silicone resin, a fluoro-resin, and an acrylic resin (meta) are excellent in electrifying stability, covering intensity, etc., and can use it more conveniently. That is, as for the resin coated carrier used by this invention, it is preferred that it is the resin coating magnetic carrier covered with one or more sorts of resin chosen from silicone resin, a fluoro-resin, and an acrylic resin (meta) using a ferrite or magnetite as a core agent.

[0061]When using the color toner for electrostatic charge image development of this invention as a toner for one ingredient of nonmagnetic development, it is preferred to use as a toner for one ingredient of nonmagnetic development of a contact type. One ingredient of nonmagnetic developing method of a contact type is a method of developing the electrostatic latent image which carried out frictional electrification and was formed subsequently to the surface of a photo conductor, when a toner passes through between a developing sleeve and the layer thickness regulating members welded by pressure to it.

[0062]In this case, especially if it is anticipated-use conditions, construction material of the electrification grant member of a developer, etc. will not be limited. For example, the developing sleeve made of aluminum, stainless steel, urethane rubber, and silicone rubber, aluminum, stainless steel, duralumin, copper, or the layer thickness regulating member that pasted urethane rubber and silicone rubber together to them can use it conveniently.

[0063]The composition of the developer which was suitable in order that the color toner for electrostatic charge image development of this invention might reveal an effect when it used as a toner for one ingredient of nonmagnetic development, Either of a developing sleeve and a layer thickness regulating member is a case where it is metal, such as aluminum and stainless steel, and the most effective combination (a developing sleeve/layer thickness regulating member), It is the combination of the layer thickness regulating member of the combination of the developing sleeve made of urethane rubber or silicone rubber, and the layer thickness regulating member made from stainless steel, the developing sleeve made from stainless steel and urethane rubber,

or the product made of silicone rubber.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-223018

(P2003-223018A)

(43)公開日 平成15年8月8日 (2003.8.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード ⁸ (参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	3 2 1
	9/09		3 3 1
	9/097		3 6 1
			3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願2002-21574(P2002-21574)	(71)出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成14年1月30日 (2002.1.30)	(72)発明者 中村 正延 埼玉県蕨市中央1-17-30ルネ蕨1-709 (72)発明者 小倉 克之 埼玉県さいたま市大和田町1-1662-9 (74)代理人 100088764 弁理士 高橋 勝利 Fターム(参考) 2H005 AA01 AA21 CA02 CA08 CA18 CA21 DA03

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用カラートナー

(57)【要約】

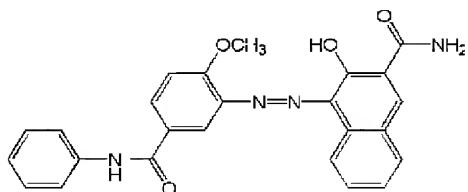
【課題】 優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帶電特性を示し、その結果として、色再現性に優れ、さらに帶電量が変動せず、良好かつ安定な印字画質を示す赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、前記バインダー樹脂がビニル変成ポリエステル樹脂であり、前記着色剤が、C. I. Pigment Red 150、31、147、176、187、188、269の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーを用いる。

【特許請求の範囲】

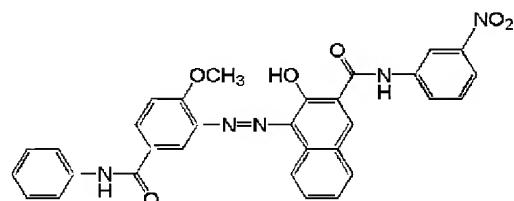
【請求項1】 バインダー樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、前記バインダー樹脂がビニル変成ポリエステル樹脂であり、前記着色剤が式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7、

【化1】



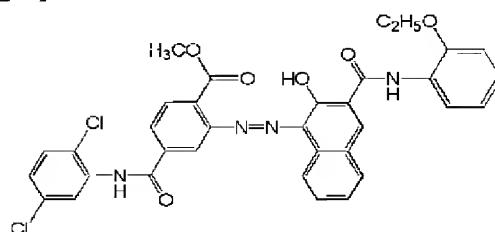
(式1)

【化2】



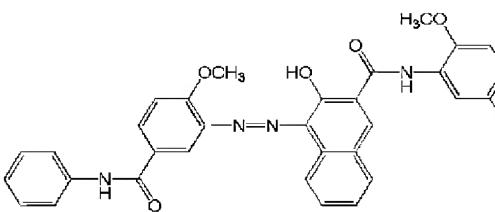
(式2)

【化3】



(式3)

【化4】



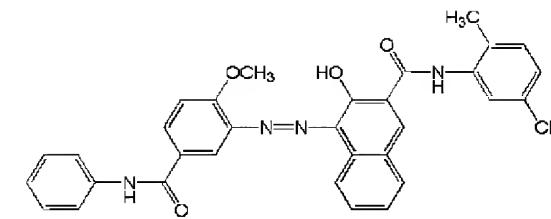
(式4)

の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナー。

【請求項2】 前記ビニル変成ポリエステル樹脂が、脂肪族不飽和二塩基酸を必須成分とする多価カルボン酸と多価アルコールとを縮重合することにより得られるポリエステル樹脂にビニルモノマーをグラフト共重合させる

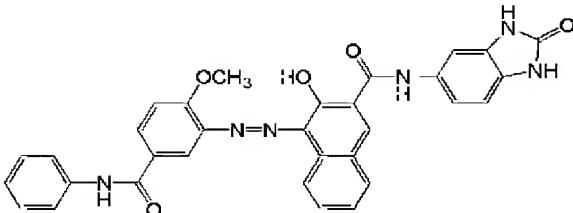
(式2)

【化3】



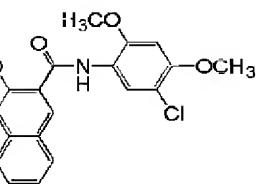
(式5)

【化4】



(式6)

【化5】



ことにより得られる樹脂である請求項1記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項3】 更に前記ビニルモノマーが、窒素原子含有ビニルモノマーを含有する請求項2記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項4】 更に正帯電制御剤を含有する請求項1記載の静電荷像現像用カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための静電荷像現像用カラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法により可視画像を得るためのトナー組成物として、多くはカーボンブラックの如き黒色着色剤をバインダー樹脂中に分散させたものが多く使用されている。しかしながら、最近では、シアノ顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料、又はその他の有彩色顔料をバインダー中に分散させたカラートナーも使用されており、これらのカラートナーを用いたフルカラーあるいはモノカラーの複写機、プリンターが開発されている。

【0003】このようなカラートナーに要求される特性としては、印刷後の画像が鮮やかな発色性を有すること、多色印刷を行った際の色重ねにおいて優れた透明性

を発揮して色濁りの生じない鮮明な色再現性を有すること、あるいは、オーバーヘッドプロジェクター（以下、OHPという）シート上に転写・定着して得たカラー画像をスクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すこと、等の色再現特性が求められている。

【0004】従来より、このようなカラートナーに関して多くの技術が開示されており、特にマゼンタ色あるいは赤色のカラートナーに関しては、有機顔料としてキナクリドン系の顔料であるC. I. PIGMENT RED 122、あるいはレーク顔料であるC. I. PIGMENT RED 57:1が主として用いられてきた。前者は、色相が良好であり、ブルー系の色再現性に優れているが、トナー用の樹脂に対する分散性が悪く、着色力が劣る。したがって、目的とする濃度の印刷を行うためにはトナー中の含有量を多くしなければならず、その結果、トナーの帶電特性が不安定になり易いという欠点を有している。

【0005】また、後者においては、着色力は良好であるが、C a. 塩構造を探っているため、吸湿性があり、トナーの帶電特性が環境の影響を受けやすいという欠点がある。また、C. I. PIGMENT RED 57:1は印刷インキに使用した場合は鮮明なマゼンタ色が得られるが、トナーに使用した場合は、黄味のマゼンタ色となる傾向があり、色相としては、C. I. PIGMENT RED 122に比べて劣っていた。

【0006】このような背景から、トナー分野においては、優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帶電特性を示し、その結果として、色再現性に優れ、良好かつ安定な印字画質を示す赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを得ることが望まれてきた。この点を改善すべく従来から種々の技術が提案されている。

【0007】例えば、特開平3-249662号公報においては、Pigment Red 146とポリエステル樹脂、及び同顔料とポリエステル樹脂とビニル変生ポリエステル樹脂によるトナーが開示されている。しかしながら、Pigment Red 146を用いたトナーは着色力が弱く、印刷後の画像濃度が低いものであった。また、特開2001-324836号公報においては、Pigment Red 269とポリエステル樹脂、及び同顔料とポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂を混合して用いる技術が開示されている。この技術においては、印刷画像の濃度は実用上満足できる値であるが、多部数の印刷を行った際の帶電の安定性に欠ける。又、正帶電トナーとして用いることを想定して、4級アンモニウム塩を官能基として有するスチレンアクリル樹脂を混合して用いることが記載されているが、ポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂は本質的に相溶性が悪く、そのような樹脂を組み合わせて使用したトナーを用いると印刷画像の色が濁ってしまう。更に、相溶性

の悪い樹脂の組み合わせは、多部数の印刷を行っている途中で帶電特性が不安定となりやすく、画像濃度の変動や、かぶり等の欠陥を生じやすい。

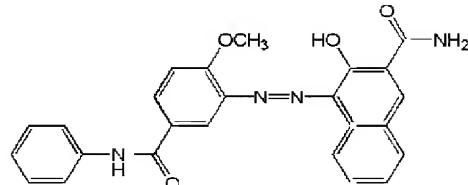
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境が変動しても、安定した帶電特性を示し、その結果として、色再現性に優れ、さらに帶電量が変動せず、良好かつ安定な印字画質を示す赤色カラートナー、特にマゼンタトナーを提供することにある。

【0009】

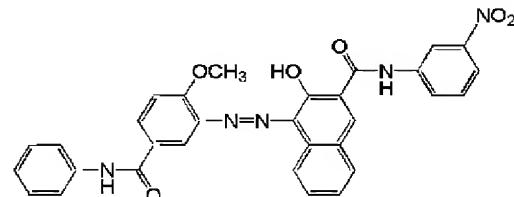
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、バインダー樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、前記バインダー樹脂がビニル変生ポリエステル樹脂であり、前記着色剤が式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7、

【化8】



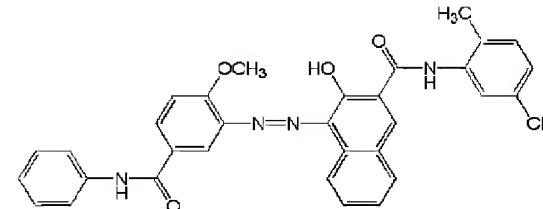
(式1)

【化9】



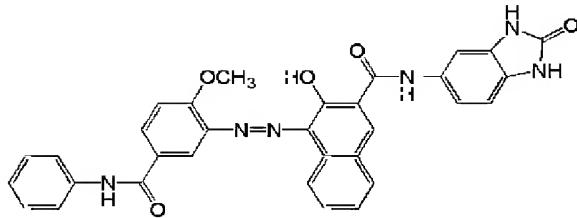
(式2)

【化10】

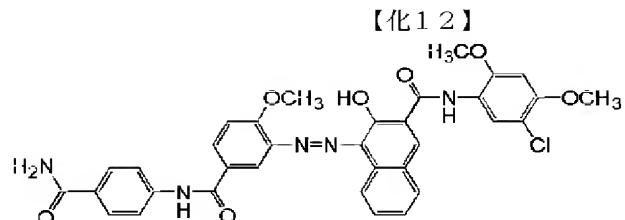


(式3)

【化11】

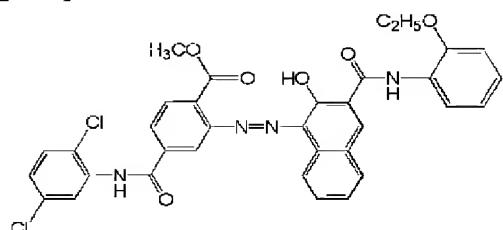


(式4)



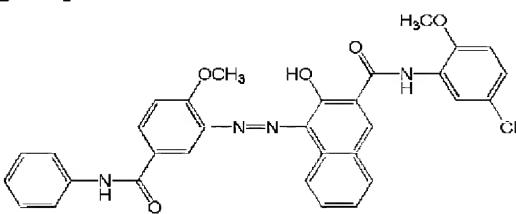
(式5)

【化13】



(式6)

【化14】



(式7)

の中から選択される1種又はそれ以上の有機顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーを提供するものである。

【0010】本発明者らは、従来のカラートナーで主として用いられてきたC. I. PIGMENT RED 122あるいはC. I. PIGMENT RED 57:1に替えて式1～式7の顔料を用いることで、温度、湿度等の環境が変動しても安定した帶電特性を示すトナーを得ることができることを見出した。また、更に、バインダー樹脂としてビニル変性ポリエステル樹脂を式1～式7の顔料と組み合わせて用いることにより前記効果がより強く現れることを見出した。ポリエステル樹脂は親水性の極性基を多く有しているため、湿度の影響を受けやすい。一方、ビニル系樹脂はモノマーの種類を適宜選択することにより湿度の影響を受けにくくすることができるが、ポリエステル樹脂に比べて脆いため現像装置内で受けるシェアにより粉碎されやすく、多部数印刷時の印刷耐久性が劣る。本発明では、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂とからなるグラフト樹脂をトナーの結着樹脂としているため、湿度の影響を受けにくく、また、印刷時の耐久性に優れている。更に、両者が化学的に結合しているため、異なる樹脂を物理的に混合した系における相溶性の問題が生じない。その結果、帶電制御剤やワックスがバインダー樹脂中に均一に分散することができるため、良好且つ安定性に優れた画像特性を示

す。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像現像用カラートナーに用いるバインダー樹脂は、ポリエステル樹脂にビニルモノマーをグラフトさせたビニル変性ポリエステル樹脂である。本発明で使用する樹脂としては、そのような構造の樹脂であれば特に限定されるものではない。例えば、通常のポリエステル樹脂が分子中に有するカルボキシル基にグリシジル基を有するビニルモノマーを付加させ、そこをグラフト点として他のビニルモノマーを共重合させたビニル変性ポリエステル樹脂、あるいは、ポリエステル樹脂中の水酸基にほぼ等モルの2価のイソシアネート化合物を反応させ、更に未反応のイソシアネート基に水酸基を有するビニルモノマーを付加させ、そこをグラフト点として他のビニルモノマーを共重合させたビニル変性ポリエステル樹脂、等がある。中でも、本発明で好ましく使用するビニル変性ポリエステル樹脂は、脂肪族不飽和二塩基酸を必須成分とする多価カルボン酸と多価アルコールとを縮重合することにより得られるポリエステル樹脂にビニルモノマーをグラフト共重合させることにより得られる樹脂である。

【0012】上記の脂肪族不飽和二塩基酸をグラフト点としてビニルモノマーを共重合させる樹脂を製造する際に用いる脂肪族不飽和二塩基酸、脂肪族不飽和二塩基酸以外の多価カルボン酸及び多価アルコールの具体的な化合物の例を以下に挙げる。

【0013】脂肪族不飽和二塩基酸としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、スマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、又はこれらの誘導体又はこれらのエステル化物等が挙げられる。脂肪族不飽和二塩基酸と共に用いることのできる他の多価カルボン酸としては、例えば、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、炭素数4～18のアルキル又はアルケニルコハク酸等の二塩基酸が、又はこれらの誘導体又はこれらのエステル化物が挙げられる。更に、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の多価カルボン酸又はその誘導体又はそのエステル化物等も用い

ることができる。

【0014】また、多価アルコールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイド-テトラハイドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロカクトンジオール等のジオールが、また、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン、等の三官能以上の多価アルコールが挙げられる。

【0015】更に、1分子中に2個以上のグリシジル基を有する化合物も上記のカルボン酸化合物と反応する2価以上のアルコールとして用いることもできる。具体的には、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトルテトラグリシジルエーテル、等がある。

【0016】また、芳香族ジオールも用いることができる。芳香族ジオールとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリオキシエチレン-(2. 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2. 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2. 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2. 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2. 4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(3. 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0017】脂肪族不飽和二塩基酸を必須成分とするポリエステル樹脂を製造する場合、脂肪族不飽和二塩基酸

がポリエステル樹脂中に0. 2~2. 0重量%含有するようになることが好ましい。また、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は5, 000~12, 000の範囲が適当である。その樹脂の分子量が5, 000未満では過度に脆くなり、トナーとしての耐久性が悪くなる。又、12, 000を越えてあまり大きくなりすぎるとグラフト重合時にゲル化し易くなり、好適なグラフトポリマーが得られない。尚、ポリエステル樹脂を構成する成分中、脂肪族不飽和二塩基酸はグラフト活性点となるとともにグラフトポリマーに部分架橋構造を導入する意味において重要な成分である。かかる脂肪族不飽和二塩基酸が0. 2重量%未満ではグラフト重合は行い難くなり、又、2重量%を超えるゲル化し易くなる。脂肪族不飽和二塩基酸としては特に無水マレイン酸が最適である。

【0018】ポリエステル樹脂はカルボン酸成分とジオール成分を不活性ガス雰囲気中にて180~250°Cの温度で縮合することにより製造することができる。この際、反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用する事ができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

【0019】この様にして得られたポリエステル樹脂30~90重量部、好ましくは50~90重量部に対してビニルモノマー70~10重量部、好ましくは50~10重量部をグラフト重合することによってグラフトポリマーが得られる。ポリエステル樹脂が30重量部未満では、良好な定着性及びレベリング(表面平滑性)を呈するトナーが得られない。又、ポリエステル樹脂が90重量部を越えるとポリエステルの負帯電性が強く、ビニル変性ポリエステル樹脂と着色剤を主成分とするトナーを正帯電性のトナーとして用いる場合、例え正帯電制御剤を用いたとしても、適切な帯電量を安定して得るために支障が生じる。

【0020】本発明で用いることのできるビニルモノマーとしては、例えば以下の物が挙げられる。スチレン及びその誘導体；例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンの如きハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等がある。

【0021】(メタ)アクリル酸エステルモノマー；例えばメチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)ア

クリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートの如きアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートの如き脂環族（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートの如き芳香族（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの如き水酸基含有（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロキシエチルホスフェートの如きリン酸基含有（メタ）アクリレート、2-クロロエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジプロモプロピル（メタ）アクリレートの如きハロゲン原子含有（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートの如きエポキシ基含有（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートの如きエーテル基含有（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

【0022】付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸；例えば、（メタ）アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸等が挙げられる。

【0023】更に、他の共重合可能な不飽和化合物として、スルホエチルアクリラミドの如きスルホ基含有ビニルモノマー、（メタ）アクリロニトリルの如きニトリル基含有ビニルモノマー、ビニルメチルケトン、ビニルイソプロペニルケトンの如きケトン基含有ビニルモノマー、N-ビニルイミダゾール、1-ビニルピロール、2-ビニルキノリン、4-ビニルピリジン、N-ビニル2-ピロリドン、N-ビニルピベリドンの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有ビニルモノマー等、また、イソブレン、ブタジエンの如き共役ジエンを使用することができる。

【0024】また、必要に応じ、1分子中に2個以上のビニル基を有するモノマーを架橋剤として上記ビニルモノマーと共に使用してもよい。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。中でも、ジビニルベンゼン、炭素原子数2~6のメチレングリコールのジメタクリレート及びジアクリレート等が好適に使用できる。

【0025】本発明のトナーを正帯電性トナーとして用いる場合、上記ビニルモノマーの中でも、窒素を含有するモノマーを選択して用いることが好ましい。そのようなモノマーとしては、例えば、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジエチルアミノエチ

ルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノプロピルメタクリラミド、N-ビニル2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの中でも特にアミノ基を含有するビニルモノマーが好ましい。かかる窒素原子含有ビニルモノマーの使用量はビニルモノマー中1~30重量%、好ましくは1~20重量%である。窒素原子含有ビニルモノマーの量がビニルモノマー中で1重量%未満ではビニル変性ポリエステル樹脂全体がマイナス帯電となり、トナーを正帯電性とするのに支障が生じる。又、かかる量が30重量%を越えると正帯電性が強すぎて帯電の制御が困難となる。また、窒素原子含有ビニルモノマーはビニル変性ポリエステル樹脂全体に対して、その含有割合が0. 1~2. 0重量%であることが好ましい。

【0026】前記の不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂とビニルモノマーのグラフト重合反応は溶液重合又は懸濁重合により行われる。溶液重合法の場合にはポリエステル樹脂をキシレン、トルエンなどの溶剤に溶解したものにビニルモノマー、重合開始剤を添加し、不活性ガス雰囲気中60~150°Cの温度で重合する。また、懸濁重合の場合にはポリエステル樹脂と重合開始剤をビニルモノマーに溶解しておき、懸濁安定剤を含んだ水の中に懸濁分散させて同様に重合せしめる。重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバロニトリルなどアゾ系の開始剤が適当である。

【0027】ビニル変性ポリエステル樹脂の重量平均分子量は8, 000~20, 000が適当であり、必要に応じてドデシルメルカプタン、チオフェノール等の連鎖移動剤を使用することもできる。かかるポリマーの重量平均分子量が8, 000未満ではバインダー樹脂として過度にろいものになってしまい、トナーとしての耐久性が悪く、又、20, 000を越えると本発明の目的とする良好な定着性及びレベリングをもたらすトナー組成物が得られない。

【0028】ビニル変性ポリエステル樹脂の示差熱分析法によるガラス転移温度は50~75°Cが良く、より好ましくは55~70°Cが適当である。かかるガラス転移温度が低すぎるとトナーがブロッキングし易くなり、又、高すぎると定着性が悪くなる。なお、上記ガラス転移温度は、示差熱分析の吸熱ピーク温度を表わしたものである。

【0029】また、ビニル変性ポリエステル樹脂の軟化点としては、90°C以上、中でも、90°C~180°Cの範囲のものが好ましい、より好ましくは、95°C~160°Cの範囲である。軟化点が90°C未満の場合は、トナーが凝集現象を生じやすく、保存時や印字の際にトラブルになりやすく、180°Cを越える場合には定着性が悪くなることが多い。さらに、フルカラートナーとして、特に、色重ね時の色再現性やOHPシート上に定着させた際の透明性を要求される場合には、軟化点としては、

90°C～130°Cの範囲のものが好ましい、より好ましくは、95°C～120°Cの範囲である。更に、樹脂の酸価としては、20mgKOH/g以下であることが、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0030】本発明における樹脂の軟化点は定荷重押出し形細管式レオメータである島津製作所製フローテスターCFT-500を用いて測定されるT1/2温度で定義する。フローテスターでの測定条件は、ピストン断面積1cm²、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50°C、昇温速度6°C/min、試料重量1.5gの条件で行った。

【0031】本発明では前記式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7で表される有機顔料の中から1種又はそれ以上を選択して使用するが、これらの顔料を使用することにより従来のトナーで通常用いられてきたマゼンタ顔料、例えばC. I. Pigment Red 57:1やキナクリドン顔料であるC. I. Pigment Red 122等に比較して良好な着色力、階調性、解像性及び転写特性を有するカラートナーを得ることができる。また、連続印刷した際に安定な帶電挙動を示し、色再現性、透明性に優れた高画質画像の印刷を行うことができる。

【0032】なお、上記有機顔料のカラーインデックス番号は次の通りである。

式1の有機顔料；C. I. Pigment Red 150

式2の有機顔料；C. I. Pigment Red 31

式3の有機顔料；C. I. Pigment Red 147

式4の有機顔料；C. I. Pigment Red 176

式5の有機顔料；C. I. Pigment Red 187

式6の有機顔料；C. I. Pigment Red 188

式7の有機顔料；C. I. Pigment Red 269

本発明においては、上記の中でも式1及び/又は式7で表される有機顔料を使用することが好ましい。また、式1で表される有機顔料を使用することがより好ましい。

【0033】本発明における式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7で表される有機顔料の使用量は、バインダー樹脂100重量部当たり1～50重量部の範囲が好ましく、2～30重量部の範囲がより好ましく、2～20重量部の範囲が特に好ましい。

【0034】本発明では上記の有機顔料に加えて、本発明の効果を失わない範囲において、色相を調整するため他の着色剤を添加して用いることができる。そのような着色剤としては、周知のものがあげられるが、例えば青

系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等が、赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22、C. I. Pigment Red 23、C. I. Pigment Red 31、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1等が黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180、等がある。

【0035】以上挙げた顔料は本発明の目的を損なわない範囲で式1～式7の有機顔料と併用することができる。例えば、黄色系顔料と組み合わせることにより燈色系のトナーにすることもできるし、シアン色系顔料と組み合わせることにより青紫色系のトナーとすることもできる。特に、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 23等の青みの赤色顔料と併用することにより、着色力のある、鮮明なマゼンタ色を有するマゼンタトナーを得ることができる。

【0036】式1～式7の顔料と他の顔料を併用する場合は、式1～式7の顔料の使用量は顔料全体の含有量に対して40重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。

【0037】また、本発明のトナーにはこれまで公知の種々のワックス、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド系ワックス、フィッシャートロピュワックス等を離型剤として適宜用いることができるが、中でも高級脂肪酸エステル化合物及び/又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスを離型剤として用いることが好ましい。

【0038】高級脂肪酸エステル化合物及び/又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスの中でも、カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス、カイガラムシワックス等の天然ワックス、及び/または合成エステル系ワックスが特に好ましい。合成エステル系ワックスとしてはペントエリスリトールのテトラベヘン酸エステルが特に好ましい。

【0039】これらのワックスは特にポリエステル樹脂に良好な分散性を示し、定着性、耐オフセット性の改善が顕著である。また、更に、これらのワックスは多数

枚、長時間の印刷においても、例えば非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合、現像スリーブに押しつけられた帶電部材に付着することなく、トナーに安定した帶電を与え、画像欠陥や地汚れ等が無く、高品位かつ高精細な画像の印刷が可能となる。さらに、本発明で使用する前記式1～式7から選択される1種又はそれ以上の有機顔料と共に用いてカラートナーとした場合、ポリプロピレンワックスのような炭化水素系のワックスと比較して透明性に優れたカラートナーが得られる。このような特性を有するカラートナーは、透明性があり、鮮やかな投影画像が求められるOHPシートへの印刷、および2色以上を重ねて印刷して良好な色再現性の中間色を印刷する用途に適している。

【0040】カルナウバワックスとしては精製により遊離脂肪酸を除去した脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いることが好ましい。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの酸価としては3以下が好ましく、より好ましくは酸価2以下である。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは従来のカルナウバワックスより微結晶となりポリエスチル樹脂中の分散性が向上する。モンタン系エスチルワックスは鉱物より精製されたものであり、精製によりカルナウバワックスと同様に微結晶となりポリエスチル樹脂中の分散性が向上する。モンタン系エスチルワックスでは酸価として特に30以下であることが好ましい。また、ライスワックスは米ぬかロウを精製したものであり、酸価は13以下であることが好ましい。カイガラムシワックスはカイガラムシ（別名イボタロウムシ）の幼虫が分泌する蠅状成分を、例えば、熱湯に溶かし、上層を分離後冷却固化して、あるいはそれを繰り返すことにより得ることができる。このような手段により精製されたカイガラムシワックスは固体状態において白色であり、極めてシャープな融点を示し本発明におけるトナー用ワックスとして適している。精製により酸価は10以下となり、トナー用として好ましいのは5以下である。

【0041】上記ワックスは単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～40重量部、好ましくは1～30重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。より好ましくは1～20重量部である。0.3重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ、40重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり、また、二成分現像方式においてはキャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帶電特性に悪影響を与えたり、非磁性一成分現像方式においては現像ロールに圧接された層厚規制部材に付着したりすることになる。

【0042】本発明では必要に応じ帶電制御剤を用いることができる。例えば正帶電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する

樹脂等が、負帶電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び／又はスルホニル基を含有する樹脂、等がある。

【0043】特に、本発明においては、無色の帶電制御剤を使用するのが望ましく、負の帶電制御剤としてはサリチル酸の金属錯化合物としてオリエント化学社製「ポントロンE-84」、保土ヶ谷化学社製「TN105」、クラリアント社製「N4PVP-2481」等が、また、無色の正帶電制御剤としては4級アンモニウム塩構造のTP-302、TP-415、TP-610；（保土ヶ谷化学製）、ポントロンP-51；（オリエント化学製）、コピーチャージPSY（クラリアントジャパン）等が好適に用いられる。また、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する正帶電性の樹脂型帶電制御剤としては、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株））等が挙げられる。

【0044】上記の帶電制御剤は単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～15重量部、好ましくは0.5～5重量部含有させることにより良好な帶電性能が得られる。

【0045】本発明のトナーを得るための製造方法は、公知慣用の任意の手段に依って得る事ができるが、例えば樹脂と着色剤と必要に応じてワックス、各種添加剤を樹脂の融点（軟化点）以上で溶融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。本発明の効果をより一層発現させるためには、前記式2～式8から選択される1種又はそれ以上の有機顔料を使用するバインダー樹脂の一部に高濃度で分散させて、その後、この分散物を使用するバインダー樹脂に希釈分散させると良い。

【0046】このように、着色剤を高濃度で予めバインダー樹脂に分散させる工程としては、従来公知の方法、即ち、マスターバッチ法やフラッシング法等を用いることができる。マスターバッチ法は、ニーダーやロールミルを用いて、着色剤を高濃度で樹脂とともに高シェアをかけて混練することにより良好な分散物を得る方法である。フラッシング法は、顔料の含水ペーストとバインダー樹脂とを、加圧ニーダーで加熱混練し、水とバインダー樹脂を置換し、水分を除去しながら高顔料濃度の分散物を得る方法である。

【0047】この高顔料濃度の分散物におけるバインダー樹脂、及び着色剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して着色材量が10重量部～100重量部にあるのが好ましい。

【0048】具体的には例えば、上記の樹脂と着色剤とを必須成分として、2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合す

る。この際、樹脂中に着色剤が均一に分散すればよく、その溶融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180°Cで10分～2時間である。

【0049】また、必要に応じて、微粉碎工程における負荷の軽減及び粉碎効率の向上を目的とした粗粉碎を行う。粗粉碎に使用する装置、条件は特に限定されるものではないが、ロートプレックス、パルペライザ等により3mmメッシュパス以下の粒径に粗粉碎するのが一般的である。

【0050】次いで、ターボミル、クリプトロン等の機械式粉碎機、渦巻き式ジェットミルカウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル等のエア式粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。微粉碎、及び分級の装置、条件は所望の粒径、粒径分布、粒子形状になるように選択、設定すれば良い。

【0051】本発明では、トナーの流動性向上、帶電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコーンオイル、シランカップリング剤などの疎水化処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチレンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロース、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコーン、フェノール、フッ化ビニリデン等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0052】これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやヘキサメチレンジシラザンやシランカップリング剤等で表面を疎水化処理した二酸化珪素（シリカ）が特に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0053】AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200、R809, RX50, RA200HS, RA200H〔日本アエロジル（株）〕

WACKER HDK H2000, H1018, H2050EP, HDKH3050EP, HVK2150〔ワッカーケミカルズイーストアジア（株）〕

Nippsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F, 〔日本シリカ工業（株）〕

CABOSIL TG820F, TS-530, TS-720〔キャボット・スペシャルティー・ケミカルズ・インク〕

【0054】外添剤の粒子径は、トナーの直径の1/3以下であることが望ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の

2種以上を併用してもよい。

【0055】特に非磁性一成分現像用トナーにおいては、粒子径大のものと粒子径小のものを併用することにより、トナー流動性及び現像耐久性を向上させ、現像機のブレードへの固着及びカブリの防止、ランニング時における帶電の長期安定性等が得られ、好ましい。

【0056】外添剤の使用割合は母体トナー100重量部に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

【0057】前記シリカを、トナー粒子に外添させる方法としては、例えば通常の粉体用混合機であるヘンシェルミキサーなどや、ハイブリダイザー等のいわゆる表面改質機を用いて行うことができる。尚、この外添処理は、トナー粒子の表面にシリカが付着させるようにしても良いし、シリカの一部がトナー粒子に埋め込まれるようにも良い。

【0058】本発明の静電荷像現像用カラートナーは、電子写真法による静電潜像の現像用として、一成分現像剤、非磁性一成分現像剤あるいはキャリアと混合した二成分現像剤として使用できる。キャリアの種類には特に制限はなく、公知慣用の鉄粉、フェライト、マグネタイト等やそれらに樹脂コートしたキャリアが用いられる。

【0059】キャリアのコア剤は通常の二成分現像方式に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500μmであるが、高解像度画像を印刷するためには30～80μmが好ましい。

【0060】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリルポリオール樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコーン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂が帶電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂

被覆磁性キャリアであることが好ましい。

【0061】本発明の静電荷像現像用カラートナーを非磁性一成分現像用トナーとして用いる場合、接触型の非磁性一成分現像用トナーとして用いるのが好ましい。接触型の非磁性一成分現像方法とは、トナーが現像スリーブとそれに圧接された層厚規制部材との間を通過することにより摩擦帶電し、次いで感光体の表面に形成された静電潜像を現像する方法である。

【0062】この場合、通常の使用条件であれば特に現像装置の帶電付与部材の材質等を限定するものではない。例えばアルミニウム、ステンレス、ウレタンゴム、シリコーンゴム製の現像スリーブ、アルミニウム、ステンレス、ジュラルミン、銅、あるいはそれらにウレタンゴム、シリコーンゴムを貼り合わせた層厚規制部材等が好適に使用できる。

【0063】また、非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合に、本発明の静電荷像現像用カラートナーが効果を発現するために適した現像装置の構成は、現像スリーブと層厚規制部材とのいずれか一方がアルミニウム、ステンレス等の金属である場合であり、最も有効な組み合わせ（現像スリーブ／層厚規制部材）は、ウレタンゴムまたはシリコーンゴム製の現像スリーブとステンレス製の層厚規制部材の組み合わせ、またはステンレス製の現像スリーブとウレタンゴムまたはシリコーンゴム製の層厚規制部材の組み合わせである。

【0064】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下において、組成表内の数値は『重量部』を表わす。最初にトナーを調製するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。

【0065】（樹脂合成例1）ポリオキシエチレン（2.2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン6.4部、イソフタル酸1.6部、テレフタル酸1.6部、無水マレイン酸0.6部、ジブチル錫オキシド0.06部をフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で230°Cで24時間反応を続けて取り出した。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量は7,600であった。こ

＜加工顔料の製造例＞

（加工顔料1）

樹脂B

＜式1＞の有機顔料

以上の原料をヘンシェルミキサーにて混合後、加熱二本ロールにて混練した。冷却後粗粉碎を行い、顔料含有率35%の加工顔料1を作製した。

【0071】（加工顔料2）加工顔料1の作製における樹脂Bを樹脂Cとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして加工顔料2を作製した。

【0072】（加工顔料3）加工顔料1の作製における式1の有機顔料を式7の有機顔料とする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして加工顔料3を作製し

のポリエステル樹脂を以下「樹脂A」と表わす。

【0066】（樹脂合成例2）樹脂Aのポリエステル樹脂50部、キシレン50部をフラスコに仕込み溶解した。キシレンが還流する迄温度を上げ、キシレン還流下にスチレン13部、メタクリル酸ジエチルアミノエチル0.3部にアゾビスイソブチロニトリル0.4部を溶解したものを窒素雰囲気下約30分で滴下した。滴下後3時間保温し、キシロールを減圧蒸留した後樹脂を取り出した。この樹脂は重量平均分子量が12,000、軟化点が102°C、ガラス転移温度が62°Cであった。このビニル変性ポリエステル樹脂を以下「樹脂B」と表わす。

【0067】（樹脂合成例3）樹脂合成例2においてメタクリル酸ジエチルアミノエチル0.3部を用いない以外は樹脂合成例2と同様にしてビニル変性ポリエステル樹脂を得た。この樹脂を以下「樹脂C」と表わす。樹脂Cは重量平均分子量が12,500、軟化点が101°C、ガラス転移温度が62°Cであった。

【0068】（樹脂合成例4）キシレン150部をフラスコに仕込み溶解した。キシレンが還流する迄温度を上げ、キシレン還流下にスチレン8.2部、n-ブチルアクリレート1.7部、メタクリル酸ジエチルアミノエチル1部にアゾビスイソブチロニトリル0.6部を溶解したものを窒素雰囲気下約30分で滴下した。滴下後3時間保温し、キシロールを減圧蒸留した後、樹脂を取り出した。この樹脂は重量平均分子量が16,000、軟化点が103°C、ガラス転移温度が60°Cであった。このスチレンアクリル樹脂を以下「樹脂D」と表わす。

【0069】樹脂の軟化点は定荷重押出し形細管式レオメータである島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて測定されるT1/2温度で定義する。フローテスターでの測定条件は、ピストン断面積1cm²、シリンド圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50°C、昇温速度6°C/min、試料重量1.5gの条件で行った。

【0070】

650重量部

350重量部

た。

【0073】（比較用加工顔料1）加工顔料1の作製における樹脂Bを樹脂Aとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして比較用加工顔料1を作製した。

【0074】（比較用加工顔料2）加工顔料1の作製における樹脂Bを樹脂Dとする以外は加工顔料1を作製する場合と全く同様にして比較用加工顔料2を作製した。

【0075】（比較用加工顔料3）上記の加工顔料1における式1の有機顔料の代わりに、C.I. ピグメント

レッド122を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料3を得た。

【0076】(比較用加工顔料4)上記の加工顔料1における式1の有機顔料の代わりに、C. I. ピグメントレッド57:1を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料4を得た。

【0077】(比較用加工顔料5)上記の加工顔料1における式1の有機顔料の代わりに、C. I. ピグメントレッド146を用いた以外は、同様にして比較用加工顔料5を得た。

- ・上記トナー
- ・シリカ
- HVK2150

(ワッカーケミカルズ製)

をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いを通して外添後のトナーを得た。

<現像剤の調整>

- ・上記外添後のトナー
- ・キャリア

(フッ素樹脂が被覆された平均粒子径が80μmのフェライト粒子)

を混合攪拌して現像剤を調整した。

【0081】同様にして、表1に示す組成で樹脂、有機顔料(あるいは加工顔料)、帶電制御剤、WAXを、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、2軸混練機で溶融混練して、冷却後、粉碎、分級することにより、トナ

【0078】(実施例1)樹脂B93重量部、式1の顔料(Carmine 190(有本化学社製))4重量部、正帶電制御剤(TP-415(保土谷化学社製))1重量部、カルナバワックス(精製カルナバワックスNo.1、酸価5、セラリカNODA(株)製)2重量部をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で溶融混練し、冷却後ジェットミルにて微粉碎し、分級して平均粒径8.0μmのトナーを作製した

【0079】

100部

1部

【0080】

5部

95部

ーを製造して、更に実施例1と同様に外添工程を行うことにより実施例2~6、比較例1~8のトナーを得た。

【0082】

【表1】

表1

	樹脂	着色剤	WAX	帶電制御剤	体積平均径(μm)
実施例1	樹脂B 93部	式1の顔料 4部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	8.0
実施例2	樹脂B 85部	加工顔料1 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.9
実施例3	樹脂C 85部	加工顔料2 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.8
実施例4	樹脂B 85部	加工顔料3 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	8.0
実施例5	樹脂B 85部	加工顔料1 12部	PPWAX 2部	TP-415 1部	8.1
実施例6	樹脂B 85部	加工顔料1 12部	PETB 2部	コピーチャージPSY 1部	7.8
比較例1	樹脂B 92部	P.R.122 5部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	8.0
比較例2	樹脂B 93部	P.R.57:1 4部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.9
比較例3	樹脂A 85部	比較用加工顔料1 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.9
比較例4	樹脂D 85部	比較用加工顔料2 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.9
比較例5	樹脂B 85部	比較用加工顔料3 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.8
比較例6	樹脂B 85部	比較用加工顔料4 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	8.0
比較例7	樹脂A 65部 樹脂D 20部	比較用加工顔料1 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	8.0
比較例8	樹脂B 85部	比較用加工顔料5 12部	カルナバWAX 2部	TP-415 1部	7.8

【0083】表1中の略号は以下の通り。また、部は重量部を表す。

・P. R. 122; C. I. ピグメントレッド122
(Fastogen Super Magenta R
'大日本インキ化学工業(株)製')
・P. R. 57:1; C. I. ピグメントレッド57:

1

(Symuler Brilliant Carmine
6B 285「大日本インキ化学工業(株)製」)

・PETB; ペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エ

ステル

・カルナバワックス; 精製カルナバワックスNo.1

(酸価5、セラリカNODA(株)製)

- ・PPWAX；ビスコール660P(ポリプロピレンワックス「三洋化成製」)
- ・コピーチャージPSY；4級アンモニウム塩型正常電性帶電制御剤「クラリアントジャパン社製」

【0084】<印刷耐久テスト>表1のトナーを用いて実施例1のトナーと同様に二成分現像剤を製造し、市販のレーザービームプリンター(セレン感光体搭載)を用いて25°C、50%、及び32°C、85%の条件下で、50000枚の印刷を行った。連続プリントの前後における画像部の濃度及び地汚れ濃度を測定すると共に、現像剤の帶電量を測定した。画像濃度及び地汚れはマクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求

めた。その差が0.01未満の時を○、0.01~0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。帶電量については、トナーを現像装置内部から採取して、ブローオフ帶電量測定機(東芝ケミカル製)で測定した。

【0085】また、50000枚印刷後における現像器内部のトナーの飛散状況を目視観察した。飛散が全く観察されない状態を○、飛散がほとんど見えないが、装置内部をウエスで拭くとトナー汚れが観察される状態を△、機内飛散が目視で確認出来る状態を×、ひどい機内飛散が確認出来る状態を××とした。

【0086】25°C、50%における結果を表2に、32°C、85%における結果を表3に示す。

【0087】

【表2】

表2

	画像濃度 初期/50000枚	地汚れ 初期/50000枚	帶電量 (μ C/g)	トナーの飛散状況
実施例1	1.33/1.36	○/○	17.5	○
実施例2	1.35/1.36	○/○	18.5	○
実施例3	1.38/1.39	○/○	15.5	○
実施例4	1.35/1.36	○/○	18.5	○
実施例5	1.33/1.36	○/○	18.8	△
実施例6	1.39/1.40	○/○	14.7	△
比較例1	1.28/1.32	○/○	16.8	×
比較例2	1.36/1.45	○/△	14.4	×
比較例3	1.35/1.39	○/△	16.7	△
比較例4	1.35/1.38	○/△	17.5	×
比較例5	1.30/1.34	○/△	18.1	△
比較例6	1.35/1.43	○/△	16.5	△
比較例7	1.35/1.41	△/△	18.1	×
比較例8	1.26/1.29	○/△	18.2	△

【0088】

【表3】

表3

	画像濃度 初期/50000枚	地汚れ 初期/50000枚	帶電量 (μ C/g)	トナーの飛散状況
実施例1	1.35/1.39	○/○	16.4	○
実施例2	1.37/1.39	○/○	17.9	○
実施例3	1.39/1.40	○/○	15.2	○
実施例4	1.38/1.39	○/○	18.1	○
実施例5	1.35/1.41	○/△	17.9	△
実施例6	1.40/1.42	○/○	14.1	△
比較例1	1.31/1.35	△/△	15.1	××
比較例2	1.39/1.47	△/△	12.5	××
比較例3	1.37/1.45	△/△	13.9	×
比較例4	1.36/1.40	△/×	16.8	××
比較例5	1.33/1.38	○/△	16.4	×
比較例6	1.38/1.46	○/△	14.8	×
比較例7	1.35/1.41	×/×	18.1	××
比較例8	1.27/1.30	○/△	17.5	×

【0089】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用カラートナーは、優れた着色力及び色相を有し、温度、湿度等の環境

が変動しても、安定した帶電特性を示す。それ故に、色再現性に優れ、また、帶電量が変動せず、良好かつ安定な印字画質を示す。